

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-513059

(P2002-513059A)

(43) 公表日 平成14年5月8日 (2002.5.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 08 L 101/00		C 08 L 101/00	3 B 0 2 9
A 61 F 13/53		C 08 F 220/04	4 C 0 0 3
A 61 L 15/60		C 08 J 3/24	Z 4 F 0 7 0
C 08 F 220/04		C 08 K 3/00	4 J 0 0 2
C 08 J 3/24		A 61 F 13/18	3 0 7 A 4 J 1 0 0

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-545923(P2000-545923)
(86) (22) 出願日	平成11年4月22日(1999.4.22)
(85) 翻訳文提出日	平成12年10月25日(2000.10.25)
(86) 國際出願番号	PCT/EP99/02702
(87) 國際公開番号	WO99/55767
(87) 國際公開日	平成11年11月4日(1999.11.4)
(31) 優先権主張番号	19818852.8
(32) 優先日	平成10年4月28日(1998.4.28)
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)
(81) 指定国	EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), JP, MX, PL, US

(71) 出願人	ピーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国, ルートヴィッヒスハーフェン カールーポッシュストラーゼ 38
(72) 発明者	フォルカー フレンツ ドイツ連邦共和国 マインツーコストハイム ジーベンモルゲンヴェーク 8
(72) 発明者	リューディガー フンク ドイツ連邦共和国 ニーデルンハウゼン ハインリッヒハイネーシュトラーゼ 15
(74) 代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 機械的に安定なヒドロゲル

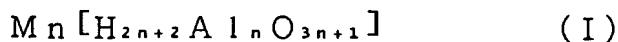
(57) 【要約】

本発明は、添加後のpH値が3.0~9.5の範囲になるようにして、式(I): $M_n [H_{2n+2} A_{1n} O_{3n+1}]$

(I) [式中、Mは、カリウムまたはナトリウムであり、nは1~10の整数である]のアルミニン酸塩を、未架橋のあるいは共有架橋したヒドロゲルに添加することによって得られるイオン性架橋ヒドロゲルに関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (I) を添加後のpH値が3.0～9.5の値になるようにして、式(I)：



〔式中、

Mは、カリウムまたはナトリウムであり、

nは1～10の整数である]のアルミニン酸塩を、未架橋のあるいは共有架橋したヒドロゲルに添加することによって得られるイオン性架橋ヒドロゲル。

【請求項2】 使用するヒドロゲルが、カルボキシル基および/またはアルカリ金属またはアンモニウムカルボキシレート基を有する、請求項1記載のイオン性架橋ヒドロゲル。

【請求項3】 アクリル酸由来の構造単位を50～99.99質量%含有する、請求項1または2記載のイオン性架橋ヒドロゲル。

【請求項4】 使用するヒドロゲルを、ラジカル共重合によって製造する、請求項1から3までのいずれか1項記載のイオン性架橋ヒドロゲル。

【請求項5】 nが2から4の整数である式(I)の化合物を添加して製造する、請求項1から4までのいずれか1項記載のイオン性架橋ヒドロゲル。

【請求項6】 式(I)の化合物の添加時のpH値を4.0～7.5に調整する、請求項1から5までのいずれか1項記載のイオン性架橋ヒドロゲル。

【請求項7】 アルミニン酸塩の量が、ヒドロゲル中で中和される酸単位あたり、A1 0.05～80モル%である、請求項1から6までのいずれか1項記載のイオン性架橋ヒドロゲル。

【請求項8】 共有架橋したヒドロゲルを使用する、請求項1から7までのいずれか1項記載のイオン性架橋ヒドロゲル。

【請求項9】 水溶液中で、アクリル酸と2価またはそれ以上の不飽和化合物とを共重合させて製造したヒドロゲルを使用する、請求項1から8までのいずれか1項記載のイオン性架橋ヒドロゲル。

【請求項10】 pH値を3.0～9.5に調整し、未架橋のまたは共有架橋したヒドロゲルをアルミニン酸塩Iと反応させることから成る、請求項1から9ま

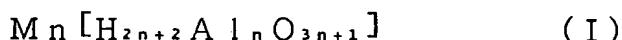
でのいずれか1項記載のイオン性架橋ヒドロゲルの製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、添加後のpH値が3.0～9.5の範囲になるようにして、式(I)

：



【式中、

Mは、カリウムまたはナトリウムであり、

nは1～10の整数である]のアルミニン酸塩を、未架橋のあるいは共有架橋したヒドロゲルに添加することによって得られるイオン性架橋ヒドロゲル、その製法およびその水液吸収体としての使用に関する。

【0002】

従って、本発明の関連する分野は、圧力下に吸収液を保持しながら、膨潤およびヒドロゲルの形成により、水液および体液、例えば尿または血液を吸収できる水不溶性、架橋、カルボキシル含有ポリマーである。

【0003】

このようなヒドロゲル形成ポリマーの製造および使用について、様々な特許明細書、例えばEP-A-316792、EP-A-400283、EP-A-343427、EP-A-205674およびDE-A-4418818に記載されている。

【0004】

特に高い液体吸収能、高いゲル強度および圧力下での高い吸収力を有するヒドロゲルポリマーを製造するためには、ポリマー粒子に2次的に表面処理を施す必要があることが見出された。

【0005】

有利には、親水性ポリマーのカルボキシル基と共有結合を形成できる基を2つ以上有する物質を使用する(EP-A-0349240)。

【0006】

好適な架橋剤はポリグリシジルエーテル、ハロエポキシ化合物、ポリオール、ポリアミンおよびポリイソシアネートである。さらに、DE-A-331401

9、EP-A-0317106およびDE-A-3737196では、多官能価アジシン化合物、アルキルジ(トリ)ハロゲン化物および油溶解性ポリエポキシ化合物にも言及されている。

【0007】

DE-B-4020780によれば、圧力下での吸収力の向上は、0.1~5質量%の炭酸アルキレンでポリマーを表面-架橋処理することによって達成される。

【0008】

さらに、多価金属カチオンによる表面-架橋超吸収ポリマーが公知である。例えば、EP-A-386897、US-A-5684106およびUS-A-4798861には、表面架橋のためにアルミニウム塩を使用することが記載されている。

【0009】

多価金属酸化物の表面架橋のための使用について、JP-A-01029257に記載されており、US-A-5399591では、多価金属カチオンと有機物炭酸塩とを組み合わせた使用にも言及している。

【0010】

EP-A-372981、JP-A-03179008、US-A-5314420およびUS-A-4690971には、多価金属イオンの表面架橋への一般的な使用について記載されている。

【0011】

本発明の課題は、特に、膨潤したゲル粒子の機械的安定性を改良した新規ヒドロゲルを製造することである。ヒドロゲルは、さらに、ゲル強度および水分保持能力特性においても改良されるべきである。

【0012】

添加後のpH値が3.0~9.5の範囲になるようにし、式(I)：



〔式中、

Mは、カリウムまたはナトリウムであり、

n は1～10の整数である]のアルミニン酸塩を、未架橋のあるいは共有架橋したヒドロゲルに添加することによって得られるイオン性架橋ヒドロゲルによって、この課題が解決されることが見出された。

【0013】

本発明において、アルミニン酸イオンを使用したイオン架橋は、粉末または顆粒になるまで乾燥させる前に、ゲルの形をしたポリマーヒドロゲル中で均質に行われる。

【0014】

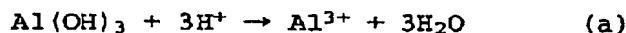
これらのヒドロゲル構造は、アルミニン酸塩I、有利に $[Al(OH)_4^-]$ を、カルボキシル基および／またはアルキル金属またはアンモニウムカルボキレート基を含有し、未架橋または共有結合により前架橋されていてよいポリマー水性ゲル(ヒドロゲル)に添加することによって製造される。

【0015】

$Al(OH)_3$ は、両性水酸化物として酸に溶解してアルミニウム塩を形成するだけでなく(a)、

【0016】

【化1】

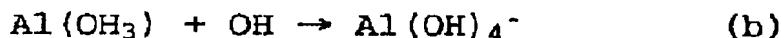


【0017】

塩基中でアルミニン酸塩を形成する(b)。

【0018】

【化2】



【0019】

【化3】



【0020】

アルミニン酸イオン $[Al(OH)_4]^-$ は、それほど安定ではなく、水の欠如により直ちに凝縮し、分子量の大きいオキソ化合物を形成する。組成物 $3Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ のナトリウム塩が単離できることから分かるように、凝縮ではなく、2つのOHイオンを取り込むことにより、アルミニン酸イオン $[Al(OH)_4]^-$ を安定化することもできる。

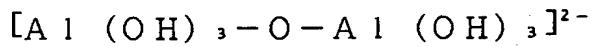
【0021】

【化4】

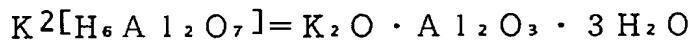


【0022】

水の欠如によりアルミニン酸イオンが凝縮する第一の工程では、ジアルミニン酸イオンであり、



これはカリウムイオンの形で単離でき、例えば



である。

【0023】

更なる凝縮は一般式



〔式中、

$n = 3$ トリアルミニン酸イオン

$n = 4$ テトラアルミニン酸イオン〕

のポリアルミニン酸イオンを誘導し、これはその塩の形、 $Na_3[H_8Al_3O_{10}]$ および $Na_4[H_{10}Al_4O_{13}]$ として公知である。

【0024】

有利には、カルボキシル基および／またはアルカリ金属またはアンモニウムカルボキシレート基を有するモノ不飽和モノマー90～99.9モル%と架橋剤0.01～10モル%との重合により得られる共有架橋ヒドロゲルを使用する。

【0025】

好適な架橋剤は、特に、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスマタクリルアミド、ポリオールの不飽和モノカルボン酸またはポリカルボン酸のエステル、例えばジアクリレートまたはトリアクリレート、例えばブタンジオールアクリレート、ブタンジオールメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアシレートおよびアリル化合物、例えば、アリル(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、ジアリルマレート、ポリアリルエステル、テトラアリルオキシエタン、トリアリルアミン、テトラアリルエチレンジアミン、リン酸のアリルエステルおよびEP-A-0343427に記載されるようなビニルホスホン酸誘導体である。しかし、特に有利には、架橋剤としてポリアリルエーテルを使用してアクリル酸の酸性ホモ重合により製造されたヒドロゲルである。好適な架橋剤は、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル、ポリエチレングリコールジアリルエーテル、モノエチレングリコールジアリルエーテル、グリセロールジアリルエーテル、グリセロールトリアリルエーテル、ソルビトールを基礎とするポリアリルエーテルおよびそのアルコキシル化合物である。

【0026】

モノ不飽和モノマーには、例えばビニル酢酸および有利には、アクリル酸およびメタクリル酸、さらにそのアルキル金属塩またはアンモニウム塩、例えば、ナトリウムアクリレート、カリウムアクリレートおよびアンモニウムアクリレートがある。有利に、イオン性架橋ヒドロゲル構造は、アクリル酸由来の構造単位50~99.99質量%を含有する。

【0027】

このようなヒドロゲルは公知であり、慣用の方法により製造される。

【0028】

本発明のイオン性架橋ヒドロゲル構造は、オレフィン性ポリ不飽和化合物の添加、例えば前記架橋剤の添加により、水性アクリル酸溶液をフリーラジカル重合することにより有利に獲得できる。重合法により、水性ヒドロゲルが得られ、こ

れを次に、前記のように、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムのような塩基と共にアルミニン酸イオンを添加することにより、pH値3.0～9.5の範囲、有利に4.0～7.5の範囲に調整する。塩基は、アルミニン酸の添加前だけでなくアルミニン酸といっしょに添加してよい。前者の場合、全体または一部が中和したゲルの架橋が起こる。有利に架橋剤の存在下に、部分的に中和した水性アクリル酸溶液を重合させることもでき、次いでアルミニン酸塩を用い、場合により、更なる塩基を添加して架橋させることもできる。

【0029】

使用するアルミニン酸塩の量は、カルボキシル基およびアルカリ金属またはアンモニウムカルボキシレート基の合計に対し、有利にはヒドロゲル中で中和されるべき酸単位に対し、0.05～8.0モル%の範囲、有利に0.05～3.0モル%の範囲である。

【0030】

新規ポリマーヒドロゲルを製造するための特に有利な方法では、水酸化ナトリウムまたはカリウム溶液とモノー、ジー、トリーまたはテトラアルミニン酸塩との混合物を使用するか、あるいは一般式(I)：



〔式中、

Mは、ナトリウムまたはカリウムであり、

nは、5～10の整数である〕の高分子ポリアルミニン酸塩およびその混合物を使用する。

【0031】

重合を、フリーラジカル形成体、例えば、有機または無機過酸化物およびアゾ化合物を用いて開始してよい。例として、ベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、 $(NH_4)_2S_2O_8$ 、 $K_2S_2O_8$ 、 $H_2S_2O_8$ 、 H_2O_2 またはアゾビスイソブチロニトリルが挙げられる。レドックス系も、重合開始剤として非常に有効である。最終的には、重合を高エネルギー放射線を使用して開始してよい。

【0032】

一般式Iの化合物を未架橋のプレ(コ)ポリマーへ添加する場合、一般的に、均質混合、例えば、混練機中での水性ポリマーゲルの混練、による乾燥の前にこれを完了する。しかし、有利には事前に架橋した共有ヒドロゲル構造を使用し、この際、所望のpH値に中和するために水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムのような塩基との混合物の形で一般式Iの化合物と一緒に使用する。

【0033】

続くイオン性架橋ヒドロゲル製造の乾燥工程を、混練機、押出機のような好適な装置中で、あるいはプロウシェアまたはスクリュー混合機のような慣用の混合機中で予め微粉碎した後に実施し、ゲル粒子から水を除去し、次いで破碎し、所望の粒度分布スペクトラムに分類する。

【0034】

この方法で製造されるポリマー粒子は自体の質量の何倍もの水液を吸収できる。このようなヒドロゲル粒子は特殊な物理特性を有する。

【0035】

オレフィン性ポリ不飽和化合物の存在下に、不飽和で水溶性の酸を重合させる同様の方法で製造したヒドロゲル粒子を、強力な剪断力作用のような機械的なストレスに繰り返し曝露すると、ヒドロゲルのネットワーク構造は、機械的ストレスによる共有結合の分解により、不可逆的に破壊される。この結果、ゲル粒子の機械的安定性、すなわちゲル強度は、著しく低下する。

【0036】

イオンの働きと共有架橋要素により架橋された本発明のヒドロゲル構造は、イオン架橋要素の再結合が可能なため、このような不利な点を有さない。

【0037】

本発明のヒドロゲルは、水液、化粧品製造物の配合に吸収剤として、反応基を有する繊維シート材料の圧縮剤および/または結合剤として、および石油製造における掘穿泥水およびセメントストラリーとして非常に有効である。

【0038】

特にアクリル酸を基礎とする新規ヒドロゲルは超吸収ポリマー(SAP)として、おむつ、タンポンまたは生理用ナプキンのような衛生製品に使用するのが有

利である。これらのヒドロゲルは、アクリル酸由来の構造単位を有利に50～99質量%、特に有利に98質量%まで含有する。特に有利なのは、アクリル酸と2価以上の多価不飽和化合物との共重合体から成るヒドロゲルであり、これは水溶液中で製造される。

【0039】

カルボキシメチルポリサッカライドを基礎とする新規ヒドロゲルは同様にSAPとして使用するのに非常に好適である。

【0040】

一般式Iの化合物がアルカリ性の水系中に溶解性であるので、従来の化合物と比較してより均質化したネットワークを有する本発明の水-膨潤性ヒドロゲルを得ることができる。結果、ヒドロゲルは高い吸収能を有するだけでなく、高いゲル強度をも有する。

【0041】

SAPとして使用されるすでに共有重合したポリマーは、一般式Iの化合物を用いたポスト架橋により、圧力下における吸収特性が著しく向上し、さらに、イオン性架橋要素の再結合により、特に機械的ストレスに対するゲル構造の機械的安定性が向上する。

【0042】

従来の共有架橋製造物と比べて改良された本発明のヒドロゲル構造の機械特性プロファイルを、ゲルの回復指數 (recovery index) により確認できる。

【0043】

ゲル回復指數の測定：

ゲル回復指數を、Yamaden社製Creep Meter, Model Re-3305を用いて測定する。該装置は針入度計であり、これにより構造および粘稠度の変化を時間または可変ストレス作用の関数として調査することができる。装置の中心を成すのは、力ピックアップおよびプローブとしてのプランジャーを備えた垂直方向への移動が可能な測定キャリッジである。力ピックアップに関し、キャリッジが移動する際に試料からプローブに作用する圧縮力または引っ張り力を測定するために、プローブの針入度を予め設定してもよく（力を測定するため）、最大力吸収率を設定

してもよい（針入度を測定するため）。ゲル回復指数を測定するために、粒度範囲が400～500μmのSAP 0.2gを、0.9質量%濃度の塩化ナトリウム溶液7g中に導入し、ゲルを室温で3時間放置し、均質に膨潤させる。このゲル0.2gをサンプルプレート上に機械的ストレスを与えない状態で、スパーテルを使用して均一に広げる。次いで、プランジャーを膨潤したSAP粒子の表面にちょうど接触するまで下ろす。この開始位置から、さらに、プランジャーをゲルに入れたり出したりし、これを0.5mm/sの速度で20サイクル実施する。力の吸収はサイクル毎に低下する、というのも機械的ストレスがゲル構造を破壊し、ゲルの弾性モジュールを減少させるからである。プランジャーが針入する深さを、第20サイクルの力吸収率が第1サイクルの力吸収率(50'')の3%になるように選択するため、予備試験によって各生成物を個々に測定する。最初の20サイクルの後、ゲルをサンプルプレート上に室温で20分間放置する。この間にゲルは回復し、機械的ストレスによって破壊されたネットワークを修復する。この操作を行った後、試験項目を繰り返し（サイクルの2回目）、この際プランジャーの針入程度は同じにする。表1および2は、試験方法と回復作用のないゲルと完全に回復できる作用を有するゲルの力吸収率のデータを示している。ゲルの回復指数を以下のようにして算出する。

【0044】

$$\text{ゲル回復指数} = 1 - [2 \cdot (A - C) / A]$$

A = サイクルの1回目の第1サイクルの間での力吸収率

C = サイクルの2回目の第1サイクルの間での力吸収率

以下の表は相対単位による力吸収率を示している。

【0045】

【表1】

第1表
回復作用を有するサンプルのゲル回復指数の測定（実施例）

サイクル	力吸収率	力吸収率
	サイクルの1回目	サイクルの2回目
1	100	100
2	94.5	94.5
3	90	90
4	86	86
5	82	82
6	78.5	78.5
7	76	76
8	73	73
9	70.6	70.6
10	68	68
11	65.2	65.2
12	63	63
13	60.6	60.6
14	58.5	58.5
15	56.5	56.5
16	54.8	54.8
17	53.3	53.3
18	52	52
19	50.7	50.7
20	50	50

$$\text{ゲル回復指数} = 1 - [2 \cdot (100 - 100) / 100] = 1$$

【0046】

【表2】

第2表

回復作用を有さないサンプルのゲル回復指数の測定（従来技術）

サイクル	力吸収率 サイクルの1回目	力吸収率 サイクルの2回目
1	100	49
2	94.5	48.03
3	90	47.09
4	86	46.18
5	82	45.3
6	78.5	44.45
7	76	43.63
8	73	42.84
9	70.6	42.08
10	68	41.35
11	65.2	40.65
12	63	39.98
13	60.6	39.34
14	58.5	38.73
15	56.5	38.15
16	54.8	37.6
17	53.3	37.08
18	52	36.59
19	50.7	36.13
20	50	35.7

$$\text{ゲル回復指数} = 1 - [2 \cdot (100 - 49) / 100] = -0.02$$

【0047】

完全に回復できる作用を有するゲルは、ゲル回復指数1.0を示すのに対し、回復作用のないゲルは、ゲル回復指数<0を示す。

【0048】

実施例1

発砲プラスチックで絶縁した101容量のポリエチレン容器のウェルに、脱塩水3677.4 gを装入し、次いでアクリル酸1300 gを漸進的な速度で測り入れる。次いで、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル10 gを、共有架橋剤として添加する。4℃で、開始剤、脱塩水20 gに溶解した2,2'-アゾビスマジノプロパンジヒドロクロライド2.2 gを含有するレドックス系、脱塩水

150 g に溶解したカリウムペルオキソジスルフェート 4 g、脱塩水 20 g に溶解したアスコルビン酸 0.4 g を連続添加し、攪拌する。反応溶液を攪拌せずに放置し、重合を開始し、この際、最高温度は約 89 ℃ であり、硬いゲルが生成する。次いで、これを機械的に粉碎し、同時にアルミニ酸ナトリウム 10 質量% を含有する 30 % 濃度の NaOH (Riedel-de Hahn) の水溶液で pH 値 5.8 に調整し、120 ℃ で乾燥し、粉碎した。この所望の生成物は、GR 指数が 0.5 であった。

【0049】

比較例

酸性ゲルの pH 値を 5.8 に調整するのに、30 % 濃度の NaOH 水溶液のみを使用して、実施例 1 を繰り返す。

【0050】

実施例 2

溶液中にアルミニ酸ナトリウム 15 質量% を含有する 30 % 濃度の KOH 水溶液を使用して、酸性ゲルの pH 値を 6.1 に調整する以外は、実施例 1 を繰り返す。得られた生成物は GR 指数 0.7 であり、赤ちゃん用のおむつに非常に好適であり、優秀な液体保持性を有した。

【0051】

実施例 3

断熱条件下に、1.5 l の円柱型広口反応フラスコに、15 ℃ の脱塩水 128 7 g を装入し、アクリル酸 225 g およびテトラアリルオキシエタン 128 g を、そこに溶解させる。窒素を、モノマー溶液中に約 20 分間、約 2 l / 分で通過させ、酸素量を低下させる。酸素量 1.5 ppm で、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライドの 10 % 濃度溶液 7.7 g を添加し、引き続き、窒素を導入し、酸素量 1.3 ppm で、1 % 濃度の H2O2 溶液 2.6 g を、最後に酸素量 1.0 ppm で、0.1 % 濃度のアスコルビン酸溶液 6.4 g を添加する。最高温度約 65 ℃ で重合し、硬いゲルを生成し、次いで機械的に粉碎する。粉碎した 400 g に関する。

【0052】

得られた生成物を、以下の物理的データを用いて、実質的に特徴づける。全て、0.9%NaCl 中で測定し；抽出物（16時間値）7.7%、圧力下での吸収（20 g/cm²）= 23.8 g/g、GR指数=0.3であった。

【0053】

【表3】

第3表

例	抽出物 16時間値 (%)	圧力下での吸収 (20 g/cm ²) (g/g)	ゲル回復指数
比較例	10.2	9.4	0
実施例1	7.5	25.2	0.5
実施例2	7.1	32.9	0.7
実施例3	7.7	23.8	0.3

全ての値は、0.9%濃度のNaCl 中で測定した。

【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成12年5月16日(2000.5.16)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (I) を添加後のpH値が3.0～9.5になるようにして、
式(I)：

$M_n [H_{2n+2} A_{1n} O_{3n+1}]$ (I)

〔式中、

Mは、カリウムまたはナトリウムであり、

nは1～10の整数である]のアルミニン酸塩を、未架橋のあるいは共有架橋したヒドロゲルに添加し、アルミニン酸イオンによって、ゲルの形をしたポリマーヒドロゲルを均質にイオン架橋させて乾燥することによって得られるイオン性架橋ヒドロゲル。

【請求項2】 使用するヒドロゲルが、カルボキシル基および/またはアルカリ金属またはアンモニウムカルボキシレート基を有する、請求項1記載のイオン性架橋ヒドロゲル。

【請求項3】 アクリル酸由来の構造単位を50～99.99質量%含有する、請求項1または2記載のイオン性架橋ヒドロゲル。

【請求項4】 使用するヒドロゲルを、ラジカル共重合によって製造する、請求項1から3までのいずれか1項記載のイオン性架橋ヒドロゲル。

【請求項5】 nが2から4の整数である式(I)の化合物を添加して製造する、請求項1から4までのいずれか1項記載のイオン性架橋ヒドロゲル。

【請求項6】 式(I)の化合物の添加時のpH値を4.0～7.5に調整する、請求項1から5までのいずれか1項記載のイオン性架橋ヒドロゲル。

【請求項7】 アルミニン酸塩の量が、ヒドロゲル中で中和される酸単位あた

り、A1 0.05～80モル%である、請求項1から6までのいずれか1項記載のイオン性架橋ヒドロゲル。

【請求項8】 共有架橋したヒドロゲルを使用する、請求項1から7までのいずれか1項記載のイオン性架橋ヒドロゲル。

【請求項9】 水溶液中で、アクリル酸と2価またはそれ以上の不飽和化合物とを共重合させて製造したヒドロゲルを使用する、請求項1から8までのいずれか1項記載のイオン性架橋ヒドロゲル。

【請求項10】 pH値を3.0～9.5に調整し、未架橋のまたは共有架橋したヒドロゲルをアルミニン酸塩Iと反応させることから成る、請求項1から9までのいずれか1項記載のイオン性架橋ヒドロゲルの製法。

【請求項11】 アルミニン酸イオンを、塩基と組み合わせて使用する、請求項10記載の製法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT													
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 10%;">Internat</td> <td style="width: 90%;">Application No</td> </tr> <tr> <td colspan="2">PCT/EP 99/02702</td> </tr> </table>		Internat	Application No	PCT/EP 99/02702									
Internat	Application No												
PCT/EP 99/02702													
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08J3/24 A61L15/60 A61F13/15 C08K3/00 C08F220/04													
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC													
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C0BJ A61L A61F C08K C08F													
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched													
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)													
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Category *</th> <th style="width: 80%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width: 10%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 95 11932 A (ALLIED COLLOIDS LTD ; JOHNSON IAN MICHAEL (GB); COULDWELL PAULINE L) 4 May 1995 (1995-05-04) page 8, line 1; claims 1,2 ---</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 5 684 186 A (JOHNSON IAN MICHAEL ET AL) 4 November 1997 (1997-11-04) column 4, line 60-65; claim 1 ---</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 4 690 971 A (FLESHER PETER ET AL) 1 September 1987 (1987-09-01) cited in the application column 3, line 25-35; claims 1,3 -----</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>		Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	WO 95 11932 A (ALLIED COLLOIDS LTD ; JOHNSON IAN MICHAEL (GB); COULDWELL PAULINE L) 4 May 1995 (1995-05-04) page 8, line 1; claims 1,2 ---	1-10	X	US 5 684 186 A (JOHNSON IAN MICHAEL ET AL) 4 November 1997 (1997-11-04) column 4, line 60-65; claim 1 ---	1-10	X	US 4 690 971 A (FLESHER PETER ET AL) 1 September 1987 (1987-09-01) cited in the application column 3, line 25-35; claims 1,3 -----	1-10
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.											
X	WO 95 11932 A (ALLIED COLLOIDS LTD ; JOHNSON IAN MICHAEL (GB); COULDWELL PAULINE L) 4 May 1995 (1995-05-04) page 8, line 1; claims 1,2 ---	1-10											
X	US 5 684 186 A (JOHNSON IAN MICHAEL ET AL) 4 November 1997 (1997-11-04) column 4, line 60-65; claim 1 ---	1-10											
X	US 4 690 971 A (FLESHER PETER ET AL) 1 September 1987 (1987-09-01) cited in the application column 3, line 25-35; claims 1,3 -----	1-10											
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.													
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed													
T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *a* document member of the same patent family													
Date of the actual compilation of the international search 29 July 1999													
Date of mailing of the international search report													
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016													
Authorized officer Devriese, K													

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inten
nal Application No
PCT/EP 99/02702

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9511932	A 04-05-1995	AT 175216	T	15-01-1999
		AU 695732	B	20-08-1998
		AU 7997994	A	22-05-1995
		BR 9406467	A	23-01-1996
		CA 2152362	A	04-05-1995
		DE 69415651	D	11-02-1999
		DE 69415651	T	20-05-1999
		EP 0675909	A	11-10-1995
		ES 2125493	T	01-03-1999
		FI 953086	A	21-06-1995
		JP 8509522	T	08-10-1996
		NO 952566	A	26-06-1995
		SI 675909	T	30-04-1999
		US 5684106	A	04-11-1997
		ZA 9408464	A	27-10-1995
US 5684106	A 04-11-1997	AT 175216	T	15-01-1999
		AU 695732	B	20-08-1998
		AU 7997994	A	22-05-1995
		BR 9406467	A	23-01-1996
		CA 2152362	A	04-05-1995
		DE 69415651	D	11-02-1999
		DE 69415651	T	20-05-1999
		EP 0675909	A	11-10-1995
		ES 2125493	T	01-03-1999
		FI 953086	A	21-06-1995
		WO 9511932	A	04-05-1995
		JP 8509522	T	08-10-1996
		NO 952566	A	26-06-1995
		SI 675909	T	30-04-1999
		ZA 9408464	A	27-10-1995
US 4698971	A 01-09-1987	AU 582832	B	13-04-1989
		AU 5425686	A	11-09-1986
		CA 1286047	A	09-07-1991
		EP 0195550	A	24-09-1986
		JP 61222600	A	03-10-1986
		US 4880858	A	14-11-1989

フロントページの続き

(51) Int.CI.	識別記号	F I	マーク(参考)
C 0 8 K	3/00	A 4 1 B	13/02
// A 6 1 F	13/49		D
(72)発明者 ノルベルト ヘルフェルト			
ドイツ連邦共和国 アルテンシュタット			
オーバーガッセ 59			
(72)発明者 フリッツ エンゲルハルト			
アメリカ合衆国 ヴァージニア チェサビ			
ーク ハーバー ウォッチ ドライヴ			
131			
(72)発明者 ウルリヒ リーゲル			
ドイツ連邦共和国 フランクフルト アム			
マイン シュタイネッカーシュトラーセ			
6			
(72)発明者 ウーヴェ シュテューフェン			
ドイツ連邦共和国 パート ゾーデン イ			
ム ホーブフェンガルテン 35			
F ターム(参考) 3B029 BA18			
4C003 AA23 GA02			
4F070 AA29 AC13 AE08			
4J002 BG011 DE186 FD146			
4J100 AE71Q AE77Q AJ02P AK03P			
AK08P AL08Q AL62Q AL63Q			
AL75Q AL92Q AM24Q AN13Q			
AP07Q AQ21Q BA03Q BA08Q			
CA01 CA04 CA31 HA53 HB38			
JA19			

This Page Blank (uspto)